

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-32701

⑬ Int. Cl.³
H 01 C 7/04

識別記号

府内整理番号
6918-5E

⑭ 公開 昭和56年(1981)4月2日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ サーミスタ組成物

⑯ 特願 昭54-107121

⑰ 出願 昭54(1979)8月24日

⑱ 発明者 秋谷実
東京都江戸川区西葛西7丁目16
番8号

⑲ 発明者 笠原昇
小平市上水南町539

⑳ 発明者 栄尾征広
日野市百草999百草団地279-10
3

㉑ 発明者 石塚二三夫

船橋市二の宮2丁目41番5号

㉒ 発明者 加藤禎彦
船橋市古和釜町788番地60

㉓ 出願人 三井金属鉱業株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
1番地1

㉔ 出願人 石塚電子株式会社
東京都江戸川区東小岩3丁目16
-7

㉕ 代理人 弁理士 山下穰平 外2名

明細書

1. 発明の名称 サーミスタ組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 元素成分としてコバルト5.0～70.0原子%
アルミニウム2.0～40.0原子%およびマンガン1.0～9.20原子%を含む
酸化物焼結体からなるサーミスタ組成物。

(2) 元素成分としてコバルト5.0～70.0原子%
アルミニウム2.0～40.0原子%およびマンガン1.0～9.20原子%の化合物
複合体にイットリウム、チタン、クロム、
ニッケル、プラセオジム等の遷移金属
およびそれらの化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を外側で元素成分として
0.5～6.00原子%添加した酸化物焼結体
からなるサーミスタ組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はいわゆる中温域(300℃～
1000℃)できわめて高感度で安定な特性
を示すセラミック質サーミスタ組成物に関する

るものである。

サーミスタは一般に次式に示す抵抗-温度
特性で表わされ、負の抵抗温度係数(以下B
定数と称す)を有する抵抗体である。

$$R = R_0 \exp \left(\frac{-B}{T} - \frac{B}{T_0} \right)$$

R = 温度 T の時の抵抗値

R₀ = 温度 T₀時の抵抗値

B = サーミスタの抵抗温度係数

これ等は、トランジスター回路の温度補償、
調速器や暖房器などの家電製品の温度制御、
フレーム検知、および温度測定など多くの分
野で使用されるようになり、特に最近では
250℃以上の温度域での使用に耐えしかも
安定性の高い高精度のサーミスタが要求され
ている。

従来、一般に使用されているサーミスタは
使用温度250℃以下のものが大半である。
最近それ以上の温度で使用できるAl₂O₃系、
Al₂O₃-MgO系およびSrO₂系などのサーミスタ

(1)

(2)

が開発されているが抵抗値やB定数などの特性値の変動係数（ばらつき）が大きいため、安定した製造ができなかつたり、高価油電負荷による抵抗変化率が大きく、寿命特性において劣っているなどの問題点がある。

本発明は以上の点に鑑みて使用温度300℃～1000℃においてB定数が大きく、抵抗値やB定数などの特性値の変動係数が小さく、しかも寿命特性が優れたサーミスタ組成物を提供するものである。

本発明者等は、コバルト-アルミニウム-マンガン系の組成のうち特に焼結補助剤を用いないサーミスタ組成物について種々研究を行ない、以下の知見を得た。

即ち、元素成分としてコバルト5.0～70.0原子%、アルミニウム2.0～4.0.0原子%およびマンガン1.0.0～9.2.0原子%を混合し(1) マンガンの焼成補助作用を利用して1300℃～1500℃に焼成すると、任意の抵抗値を持ちB定数も比較的大きく、又これら

(3)

混合体にイットリウム、チタン、クロム、鉄、ニッケル、プラセオジム等の遷移金属およびそれらの化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を外側で元素成分として0.5～6.0.0原子%以下または6.0.0原子%以上加えると抵抗値の調整が著しく困難となり、特性値の変動係数が大きく寿命特性が劣る。

本発明において、コバルト5.0原子%以下、アルミニウム2.0原子%以下、マンガン10.0原子%以下及びコバルト7.0.0原子%以上、アルミニウム4.0原子%以上、マンガン9.2.0原子%以上においては抵抗値、B定数等の特性値の変動係数が大きくなり安定したサーミスタを得難く、又寿命特性も著しく悪くなる。

しかしこバルト5.0～7.0.0原子%、アルミニウム2.0～4.0.0原子%およびマンガン1.0.0～9.2.0原子%においては、B定数が4.0.0%以上と大きく、しかも特性値の変動係数は小さく、且つ寿命特性が優れている。遷移金属、例えば、チタン、クロム、鉄、ニ

(5)

の特性値の変動係数が小さくかつ高価における長時間安定性のあるサーミスタを得る事が出来る。

(2) その中にイットリウム、チタン、クロム、鉄、ニッケル、プラセオジム等の遷移金属およびそれらの化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を外側で元素成分として0.5～6.0.0原子%以下または6.0.0原子%以上加えし、マンガンの焼成補助作用を利用し1300℃～1500℃に焼成する事により中温域(300℃～1000℃)においても安定なサーミスタを得る事が出来る。

本発明は上記の知見に基いて得られたものであつて、元素成分としてコバルト5.0～7.0.0原子%、アルミニウム2.0～4.0.0原子%およびマンガン1.0.0～9.2.0原子%を含む酸化物焼結体からなるサーミスタ組成物並びに、元素成分としてコバルト5.0～70.0原子%、アルミニウム2.0～4.0.0原子%およびマンガン1.0.0～9.2.0原子%の化合物

(4)

ニッケル、レアアースのイットリウム、プラセオジム等およびそれらの化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を外側で元素成分として0.5原子%以下または6.0.0原子%以上加えると抵抗値の調整が著しく困難となり、特性値の変動係数が大きく寿命特性が劣る。

本発明のサーミスタがB定数が大きく特性値の変動係数が小さくしかも寿命特性が優れている理由は、コバルトアルミニウム酸化物とコバルトマンガニーズ酸化物の各々の結晶化が良好な為と、焼成により生じた四三酸化コバルトが上記結晶の粒界に生じている為である。又、各結晶粒子の粒径のバラツキが少く高温における経時変化が少ない為である。

本発明に使用する原料としては、コバルトは例えは酸化コバルト、炭酸コバルト、アルミニウムは酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マンガンは酸化マンガン、炭酸マンガン等が挙げられる。また遷移金属は金属状物、酸化物、水酸化物、炭酸化物等がある。

(6)

本発明によるサーミスター組成物は、上記の原料を用いて所定の組成範囲に入るよう配台調製したのち1300℃～1500℃に焼成する事により得られる。

サーミスターの形状としては、ビード形、ロンド形、ディスク形、ワッシャ形およびフレーク形等があり、本発明のサーミスターはこれらのどの形状のサーミスターにも適している。

本発明によるサーミスターの抵抗値の変動係数は20%以下であり、B定数の変動係数はすべて5%以下であつていずれも著しく小さく安定した性質が可能である。

また本発明のサーミスターは温度450℃において直後10ミリワット印加での100時間後の抵抗変化率が3%以下であり、更に1000時間後の抵抗変化率が5%以下と小さく高強度電負荷特性においても著しく優れている。

以上の効果があるため、本発明のサーミスター組成物は300℃～1000℃の温度範囲

(7)

で使用出来るサーミスターを提供するものとして特に推奨される。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明する。

実施例：

市販の試薬特級酸化銀1コバルト、水酸化アルミニウム、二酸化マンガン等を用い表-1に示す所定の組成になるよう所定量配合し、ホールミルにより10時間湿式混合（純水使用）したのち脱水乾燥する。粉碎後アセトトリル20%溶液を約20%添加しペースト状に混練し、300ミクロンの毎間隔に張つた2本の白金ロジウム網（網目60ミクロン）の上に疊積したペーストを粒状に塗付して自然乾燥したのち空気券拂拂において1300℃～1500℃で2時間焼成することによりサーミスターが得られる。

上記のビード形サーミスター素子をコバルト網にスポット溶接したのちガラス封入しビード形サーミスターとする。

(8)

このようにして得た各々のビード形サーミスターについて300℃および400℃での抵抗値を精密形プリッジ抵抗計を用いて測定し、との温度間のB定数を算出して表-2に示した。

またサーミスター100個製造した場合の抵抗値（300℃）およびB定数の変動係数を表-2に示した。

更に各サーミスターを450℃において10ミリワット印加した100時間および1000時間後の抵抗変化率

$$\frac{R_t - R_0}{R_0} \times 100\%$$

Rt：1時間後の抵抗値

R0：出発時の抵抗値

を表-2に示した。

以上の結果から明らかのように、本発明によるサーミスター組成物は、きわめて程度の高い抵抗特性を有し、B定数も大きくしかも寿命特性においても著しく優れている。

(9)

表 - 1

試験番号	配合割合(原子%)				焼成温度(℃)
	Ce	Aε	Mn	その他(外鉄原子%)	
1	5.20	8.00	91.80	-	1400
2	12.55	16.95	70.50	-	1300
3	30.30	30.20	39.50	-	1300
4	45.45	29.13	25.42	-	1300
5	44.96	27.79	27.25	-	1300
6	44.49	26.48	29.03	-	1300
7	44.02	25.19	30.78	-	1300
8	41.84	19.15	39.03	-	1300
9	38.12	17.45	44.42	-	1400
10	50.40	38.50	11.10	-	1500
11	55.20	31.20	13.60	-	1300
12	63.30	26.40	10.30	-	1300
13	68.90	2.30	28.80	-	1300
14	46.45	31.90	21.65	Y 60.0	1500
15	46.45	31.90	21.65	T ₆ 30.0	1500
16	45.94	30.50	23.56	C _v 20.0	1500
17	45.94	30.50	23.56	P _v 35.0	1300
18	45.45	29.13	25.42	P _v 30.0	1300
19	31.92	20.46	47.61	Ni 9.0	1400
20	46.45	31.90	21.65	P _r 60.0	1400

(10)

表 - 2

試験番号	抵抗値(Ω)		B定数(K)		抵抗変化率(%)	
	300°C	電動係数(%)	300°C~400°C	電動係数(%)	100A _r	1000A _r
1	1.54×10 ⁻³	16.9	4021	1.9	0.57	3.7
2	4.32×10 ⁻³	15.7	4137	1.6	0.33	2.8
3	3.21×10 ⁻³	16.2	5825	1.4	0.41	3.5
4	7.57×10 ⁻³	11.4	7513	2.0	0.18	3.0
5	4.05×10 ⁻³	13.9	7099	0.4	0.98	1.2
6	2.52×10 ⁻³	6.4	7020	1.3	0.69	1.9
7	1.94×10 ⁻³	19.9	6855	1.0	0.94	3.0
8	4.44×10 ⁻³	17.4	6074	1.3	0.20	3.9
9	1.15×10 ⁻³	16.8	5409	1.5	0.52	3.3
10	1.52×10 ⁻³	17.0	8720	1.6	0.73	3.9
11	8.63×10 ⁻³	13.7	7937	1.7	0.92	3.7
12	6.72×10 ⁻³	15.2	9210	1.9	0.83	3.9
13	6.93×10 ⁻³	12.5	7846	1.1	0.72	2.4
14	1.80×10 ⁻³	9.5	8116	2.0	-3.0	-4.5
15	1.60×10 ⁻³	18.2	8015	1.9	-2.5	-3.9
16	1.20×10 ⁻³	15.5	7613	1.5	1.5	3.5
17	5.26×10 ⁻³	16.8	7204	1.7	1.8	4.8
18	8.37×10 ⁻³	13.5	7554	0.8	2.3	5.0
19	7.03×10 ⁻³	17.5	7127	1.2	1.6	3.4
20	2.80×10 ⁻³	19.2	6452	1.6	1.8	4.0

(11)